

09/926576

PCT/JP01/02212

21.03.01

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

JP01/2212

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 3月22日

REC'D 18 MAY 2001

WIPO PCT

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-080020

EU

出 願 人  
Applicant(s):

大日本インキ化学工業株式会社

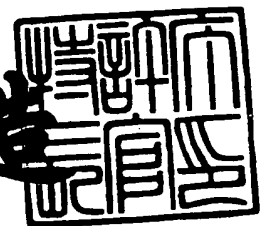
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 4月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3034496

【書類名】 特許願

【整理番号】 P990547

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/08

【発明者】

    【住所又は居所】 佐倉市大崎台 3 - 5 - 1 - 2 0 4

    【氏名】 有賀 利郎

【発明者】

    【住所又は居所】 佐倉市染井野 5 - 2 1 - 2

    【氏名】 高橋 勝治

【発明者】

    【住所又は居所】 佐倉市大蛇町 6 7 7 - 4 3

    【氏名】 上倉 正雄

【発明者】

    【住所又は居所】 佐倉市大崎台 2 - 1 5 - 1 3

    【氏名】 今村 彰司

【発明者】

    【住所又は居所】 佐倉市大崎台 1 - 2 7 - 1 - 3 0 8

    【氏名】 三原 宗

【特許出願人】

    【識別番号】 000002886

    【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

    【代表者】 奥村 晃三

【代理人】

    【識別番号】 100088764

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高橋 勝利

    【電話番号】 03-5203-7759

2000-080020

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐衝撃性付与剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乳酸成分 (I) と、ジカルボン酸 (A) 及びジオール (B) からなるポリエステル成分 (II) とが重量比 90 : 10 ~ 10 : 90 で共重合された乳酸系ポリエステルを必須成分とする耐衝撃性付与剤。

【請求項 2】 ポリエステル成分 (II) が、不飽和結合を有していてもよい炭素数 20 ~ 45 の脂肪族ジオール (B1) 及び／又は不飽和結合を有していてもよい炭素数 20 ~ 45 の脂肪族ジカルボン酸 (A1) を必須成分とする請求項 1 に記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項 3】 炭素数 20 ~ 45 の脂肪族ジオール (B1) が、ダイマージオールである請求項 2 に記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項 4】 炭素数 20 ~ 45 の脂肪族ジカルボン酸 (A1) が、ダイマー酸である請求項 2 に記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項 5】 炭素数 20 ~ 45 の脂肪族ジカルボン酸 (A1) が、水添ダイマー酸である請求項 2 に記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項 6】 共重合された乳酸系ポリエステルの重量平均分子量が 10,000 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項 7】 共重合された乳酸系ポリエステルが、ポリエステル (II) とラクトイドとを共重合することにより得られた請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項 8】 共重合された乳酸系ポリエステルが、実質的に重合触媒を含まない、又は重合触媒が触媒失活剤により失活された請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項 9】 共重合された乳酸系ポリエステルの両末端、又は片末端の水酸基、又はカルボキシル基がカルボン酸又はアルコールで封止されている請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の耐衝撃性付与剤。

【請求項 10】 共重合された乳酸系ポリエステルが、酸無水物又は多価イソシアネートで高分子量化されている請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の耐衝撃

性付与剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類に優れた耐衝撃性を付与する耐衝撃性付与剤に関する。本発明の耐衝撃性付与剤は、ポリヒドロキシカルボン酸類、例えば、ポリ乳酸、ポリヒドロキシブチレートなどの耐衝撃性を改良する添加剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】

ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類は、生分解性と成形性を有するポリマーであるが、特にポリ乳酸やポリヒドロキシブチレートなどは、脆さや加工性に問題があり、工業的な用途が限定されていた。

【0003】

ポリ乳酸の脆さを改善するために様々な検討が行われており、なかでも可塑剤の添加は、ポリマー改質の一般的な方法として知られ、透明性を損なわず、柔軟性を付与する方法として、早くから検討されてきた。

【0004】

例えば、ポリ乳酸用の可塑剤としては、USP1995970では、ポリ乳酸にジブチルフタレート及びニトロセルロースを添加して柔軟化、引き裂き強度の強化方法が開示されている。USP3498957では、重合中にグリコールジエステルや二塩基酸ジエステルを添加することによりポリ乳酸の重合中の粘度を低下させる溶融時の可塑剤について開示している。

【0005】

USP5180765では、ポリ乳酸に、乳酸オリゴマーやラクタイドを添加して柔軟化する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、耐熱性の低下やポリマー自身の加水分解が起こりやすくなるなどの問題が知られている。

【0006】

EP226061では、医療材料への応用として、クエン酸トリエチルなどの

可塑剤を含んだ組成物としてポリ乳酸を可塑化している例がある。また特開平 2-117 では、酢酸エステル類を可塑剤として含むポリ乳酸組成物について開示している。医療用のフィルム、ロッドなど体内埋め込み用の生体材料の可塑化技術として開示されている。

## 【0007】

特開平 4-335060 号公報ではポリ乳酸と可塑剤を含む組成物について開示され、この中では、フタル酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、リン酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、脂肪酸エステル、多価アルコールエステル、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤又はそれらの混合物等、通常の汎用樹脂用の汎用可塑剤を含むポリ乳酸組成物が開示されている。

## 【0008】

これらの技術でポリ乳酸の柔軟化は可能であるが、可塑化されたポリ乳酸の耐熱性が大きく低下したり、柔らかい反面、衝撃強度が伴わなかったり、折り曲げ時のひび割れ性や、混練時にポリ乳酸の分子量低下を伴う等、未だに多くの問題点がある。また、これら低分子可塑剤は、プロセッシング時の可塑剤の気化や、ブリードアウトの問題が避けられなかった。

## 【0009】

また、ポリエステル系可塑剤も十分な柔軟性は得にくく、保存時のブリードアウトも激しかった。その他の高分子系可塑剤では、ポリカプロラクトンなどのポリエステル類や、ポリエーテル類が報告されており、特開平 8-199052 号公報では、ポリエーテル類をポリ乳酸可塑剤として用いており、特開平 8-283557 では、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルを可塑剤として、ポリ乳酸を主体とするポリマーの軟質化を図っている。

## 【0010】

しかし、いずれの場合も、ポリ乳酸の衝撃強度を若干改善する量しか添加できず、大幅な軟質化を図ろうとすると低分子量の可塑剤の場合と同様に耐熱温度の低下とブリードアウトを招き、また可塑剤の種類、添加量によっては透明性も低下する。また柔軟性は付与できるものの、衝撃に対して弱く、耐クレージング性も低いという欠点があった。

## 【0011】

特開平9-137047では、ポリ乳酸に低融点のポリエステルを共重合し、更にこれと類似な構造を有するコポリマー又はホモポリマーを添加したポリ乳酸組成物について開示されているが、得られた組成物が大きな衝撃強度を得るには至っていない。

## 【0012】

また、融点が100℃以下でも結晶性が高く、Tgの高い脂肪族ポリエステルでは可塑効果や衝撃性向上の効果は低い。これは、衝撃強度が必ずしも、添加物の融点や母体ポリマーとの構造類似性だけでは、ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類の衝撃強度改善を果たせないことを示唆している。

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、ブリードアウトを起こしにくく、優れた柔軟性と耐衝撃性を付与できる耐衝撃性付与剤、特にポリヒドロキシカルボン酸類に有用な耐衝撃性付与剤を提供することにある。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を解決する為に鋭意研究を行った結果、乳酸成分(I)とジオールとジカルボン酸から成るポリエステル成分(II)を有する乳酸系ポリエステルが、ポリヒドロキシカルボン酸類の耐衝撃性付与剤に有用であることを見だし、本発明を完成するに至った。

## 【0015】

即ち、本発明は、

(1) 乳酸成分(I)と、ジカルボン酸(A)及びジオール(B)からなるポリエステル成分(II)とが重量比90:10~10:90で共重合された乳酸系ポリエステルを必須成分とする耐衝撃性付与剤と、

## 【0016】

(2) ポリエステル成分(II)が、不飽和結合を有していてもよい炭素数20~45の脂肪族ジオール(B1)及び／又は不飽和結合を有していてもよい炭素数

20～45の脂肪族ジカルボン酸（A1）を必須成分とする（1）に記載の耐衝撃性付与剤と、

【0017】

（3）炭素数20～45の脂肪族ジオール（B1）が、ダイマージオールである（2）に記載の耐衝撃性付与剤と、

【0018】

（4）炭素数20～45の脂肪族ジカルボン酸（A1）が、ダイマー酸である（2）に記載の耐衝撃性付与剤と、

【0019】

（5）炭素数20～45の脂肪族ジカルボン酸（A1）が、水添ダイマー酸である（2）に記載の耐衝撃性付与剤と、

【0020】

（6）共重合された乳酸系ポリエステルが、重量平均分子量が10,000以上である（1）～（5）のいずれか一つに記載の耐衝撃性付与剤と、

【0021】

（7）共重合された乳酸系ポリエステルが、ポリエステル（II）とラクタイドとを共重合することにより得られた（1）～（6）のいずれか一つに記載の耐衝撃性付与剤と、

【0022】

（8）共重合された乳酸系ポリエステルが、実質的に重合触媒を含まない、又は重合触媒が触媒失活剤により失活された（1）～（7）のいずれか一つに記載の耐衝撃性付与剤と、

【0023】

（9）共重合された乳酸系ポリエステルの両末端、又は片末端の水酸基、又はカルボキシル基が、カルボン酸又はアルコールで封止されている（1）～（8）のいずれか一つに記載の耐衝撃性付与剤と、及び

【0024】

（10）共重合された乳酸系ポリエステルが、酸無水物又は多価イソシアネートで高分子量化されている（1）～（9）のいずれか一つに記載の耐衝撃性付与剤



とを含むものである。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の耐衝撃性付与剤の必須成分である、乳酸成分(I)と、ジカルボン酸(A)及びジオール(B)からなるポリエステル成分(II)とが重量比90:10~10:90で共重合された乳酸系ポリエステルは、ポリエステル(II)と乳酸、ポリ乳酸もしくはラクタイドとを共重合することにより得られる。

#### 【0026】

ここで言うラクタイドとは、乳酸2分子が脱水縮合で環状2量化した化合物で、立体異性体を有するモノマーであり、L-乳酸2分子からなるL-ラクタイド、D-乳酸2分子からなるD-ラクタイド、及びD-乳酸及びL-乳酸からなるmeso-ラクタイドが存在する。

#### 【0027】

L-ラクタイド、又はD-ラクタイドのみを含む共重合体は結晶化し、高融点である。本発明の乳酸系共重合ポリエステルでは、用途に応じて3種類のラクタイドを種々の割合で組み合わせることにより好ましい樹脂特性を実現できる。

L-乳酸、又はD-乳酸は、一般に80~90%の水溶液で市販されている。本発明においては、市販の乳酸水溶液を直接用いることができる。ラクタイド同様にL及びD-乳酸の組成比を変えることにより、樹脂の融点、溶融粘性などの諸物性が調節できる。

#### 【0028】

本発明で用いることができるジオール(B)としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、

#### 【0029】

1,4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3,3-ジエチ

ル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、

【0030】

1, 4-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 3-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、n-ブトキシエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAなどのジオールや、

【0031】

エーテル酸素を有するジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、芳香族構造を有するキシリレングリコール、フェニルエチレングリコール等である。

【0032】

本発明に用いるジオール(B)としては、炭素数20~45のジオールが特に好ましく、中でも安価に入手できるものとしては、ダイマージオールがある。

ダイマージオールは、ダイマー酸を還元することによって得られるジオールであり、東亜合成化学社製の炭素数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体の還元体、炭素数36のダイマージオールなどを用いることが出来る。

【0033】

本発明に用いることができるジカルボン酸(A)としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸や、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸は、これに限定されるものではなく、また不飽和結合を有していてもよい。

【0034】

本発明に用いることができるジカルボン酸(A)として、特に好ましいものは炭素数20~45の脂肪族ジカルボン酸(A1)であり、更に詳しくは、炭素数

20～45のダイマー酸又は水添ダイマー酸である。

【0035】

ダイマー酸は、炭素数12以上の不飽和脂肪酸の2量体縮合反応などによって生成する炭素数24以上のジカルボン酸である。出発原料は、オレイン酸やトール油脂肪酸であり、毒性が低い。反応機構は様々なものが提案されているが、加熱によるDiels-Alder環化反応が主な機構であると考えられおり、分子内に脂環構造を含むものが多い。

【0036】

ダイマー酸には、分子内に不飽和二重結合を持つものと、水添によって飽和化された脂肪酸がある。市販のダイマー酸は、モノマー酸やトリマー酸を若干含むものが多い。いずれの成分も無毒で、ダイマー酸は食品包装材料への使用が認められている。本発明では、不飽和、又は飽和のいずれのダイマー酸を用いてもよい。

【0037】

より具体的には、ダイマー酸としては、ヘンケル社製の炭素数18の脂肪族不飽和カルボン酸の2量体エンポール1061、1062、更に同社製の炭素数18の脂肪族飽和ダイマー酸の2量体エンポール1008などが用いることができる。ダイマー酸、ダイマージオールの純度は90%以上が好ましく、更に好ましくは95%以上である。ダイマー酸とダイマージオールは単独で用いてもよいし、両者を併用してもかまわない。

【0038】

本発明の耐衝撃付与剤は、炭素数20～45の脂肪族ジオール及び／又は炭素数20～45の脂肪族ジカルボン酸を必須成分として含んだポリエステルを用いることが好ましい。これらの成分は、ポリエステル構成成分の10重量部以上用いることが好ましく、更に好ましくは30重量部以上である。

【0039】

本発明で用いるポリエステルは、液状のものから固体状のものまでであるが、ダイマー酸やダイマージオールなどの構成比が高いほど融点や流動点は低くなり溶解粘性も高くなる。本発明に用いるポリエステルの重量平均分子量は、2,000

0以上であることが好ましく、更に好ましくは、5,000以上である。分子量に特に上限はないが分子量100,000以上のポリエステルを得るには、酸無水物又はジイソシアネートなどの高分子量化剤の併用が好ましい。

【0040】

本発明では、チタン、錫、亜鉛、ジルコニウム等の金属触媒をポリエステルに対して10~1000ppm用いてエステル交換を行い、更に亜リン酸エステル化合物等の酸化防止剤を10~1000ppm添加することによって、エステル交換反応時に問題となる着色を低減させることができる。

【0041】

熔融粘性低減のためにポリエステルの分岐状にしたり、ポリエステルの高分子量化するためには、ポリエステルと酸無水物又は多価イソシアネート等を反応させることができる。

【0042】

本発明で使用する酸無水物とは、1分子内に2つ以上のカルボキシル基を持ったもののカルボン酸無水物である。カルボン酸無水物の具体例としては、例えば、無水コハク酸、無水シクロヘキサンジカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物又はこれらの混合物が挙げられる。

【0043】

本発明で言う多価イソシアネートとは、2つ以上のイソシアネート基を持ったものを言う。得られるウレタン結合含有ポリエステルが実質上、線状構造を有するものを得る目的の場合には、2官能性のものが好ましい。

【0044】

2官能イソシアネートの具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,5-トリレンジイソシアネート、トルレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0045】

更に、多価イソシアネートとして3官能性以上のものも用いることができる。この場合、得られたポリマー鎖はスター状になる。このようなものを得る為にはペンタエリスリトールに2官能性イソシアネートで修飾したものに代表される、多価アルコールに2官能性イソシアネートで修飾した化合物が挙げられる。

【0046】

本発明で使用する多価イソシアネートとして、数種の多価イソシアネートを併用することも可能で、少量の3官能性以上のイソシアネートを2官能性イソシアネートに併用し、ゲル化させずに反応し高分子量化させることができる。

【0047】

ポリエステルと、カルボン酸無水物もしくはジもしくはトリイソシアネートとの反応は、ジオールとジカルボン酸とのポリエステルの重合反応が完結した直後の反応物にカルボン酸無水物もしくはイソシアネートを混合し、短時間熔融状態で攪拌して反応させる方法、或いは重合により得られたポリエステルに改めて添加し、熔融混合する方法でも良い。

【0048】

イソシアネートの場合に特に好ましいのは、ポリエステルとイソシアネートの両者を共溶剤に溶解させ、加熱して反応させる方法である。これにより非常に均一にイソシアネートを脂肪族ポリエステル中に分散させることが出来る。ポリエステルに酸無水物もしくは多価イソシアネートを混合、反応させる温度は、通常70℃～220℃、好ましくは100℃～190℃である。

【0049】

多価イソシアネートの反応に際しては、N, N-ジメチルアニリン、オクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、テトライソプロピルチタネート等のエステル重合触媒、或いはウレタン触媒を使用することが好ましい。酸無水物、多価イソシアネートの使用量は、ポリエステルの0.01重量%～5重量%が好ましく、更に好ましくは0.1重量%～1重量%である。

【0050】

次に、ポリエステルの製造方法を順に説明する。ジオールとジカルボン酸をモ

ル比で1.2～1.5:1で窒素雰囲気下にて130℃～220℃まで1時間に5～10℃の割合で徐々に昇温させながら攪拌して水を留去する。6～12時間反応後、10～0.1KPaで徐々に減圧度を上げながら過剰のグリコールを留去する。

#### 【0051】

2～3時間減圧後、エステル交換触媒、及び酸化防止剤を添加して0.5KPa以下で減圧しながら230℃で4～12時間反応すると粘性の高いポリエステルが得られる。180℃～210℃で、このポリエステルに酸無水物又は多価イソシアネートを添加し、カルボン酸無水物の場合は0.5～0.1KPaで減圧しながら、多価イソシアネートの場合は常圧で3時間反応を行うことにより高分子量のポリエステルが得られる。

#### 【0052】

反応系内に酸素が入り込むと着色及び分解の原因となり、また不飽和結合を有する原料を用いる場合はゲル化の原因になりやすいので、触媒添加等の減圧を解除する際には、窒素等の不活性ガスでの置換を十分に行うことが好ましい。

#### 【0053】

次に、共重合の方法について説明する。ポリ乳酸ブロックと結合させるという方法では、ポリエステル(I)とラクタイド(II)とを、重合触媒の存在下で共重合する方法がもっとも簡便であるが、この方法に限るものではない。例えば、ラクタイドを出発原料にせず、乳酸を重縮合したポリ乳酸をポリエステル存在下で更に脱水、重縮合することによってポリ乳酸-ポリエステルブロック共重合体を得ることもできる。

#### 【0054】

まず、ポリエステル(I)とラクタイド(II)の共重合法について説明する。反応温度はラクタイドの着色及び分解を防ぐという点で200℃以下、好ましくは180℃以下の反応温度が好ましく、ラクタイドの分解、着色を防ぐため、窒素及びアルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で反応を行うことが好ましい。また反応系内の水分の存在は好ましくない為、脂肪族ポリエステルは十分に乾燥させておく必要がある。

## 【0055】

最初にポリエステルとラクタイドを100℃～180℃で混合して溶解する。この際、必要に応じてこれらの合計重量に対して15～30重量部のトルエン等の非反応性の溶剤を用いてもよい。更に、窒素雰囲気下、140～180℃で重合触媒（例えば、オクタン酸錫）をポリエステル及びラクタイドの合計量に対して50～2000ppmを添加する。ポリエステルとラクタイドの仕込み比は10：90～90：10が好ましく、更に好ましくは40：60～75：25である。

## 【0056】

本発明の耐衝撃性付与剤の必須成分である、乳酸成分（I）とポリエステル成分（II）とが重量比90：10～10：90で共重合された乳酸系ポリエステルの分子量は、好ましくは重量平均で10,000以上の高分子量乳酸系共重合ポリエステルであり、好ましくは、10,000～70,000、更に好ましくは10,000～50,000である。

## 【0057】

分子量10,000以下では、十分な可塑効果や衝撃強度を付与しにくく、また透明性が低下する場合がある。一方、分子量の上限は特にないが、一般的に20万以下であり、使用しやすさから10万以下である。

## 【0058】

本発明では、乳酸系ポリエステルの共重合後に、溶媒により重合触媒を抽出除去するか、又は触媒失活剤により重合触媒を失活させることにより、耐衝撃性付与剤の保存安定性を更に向上させることができる。

## 【0059】

本発明の耐衝撃性付与剤は、特にポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸類用の耐衝撃性付与剤として有用である。即ち、本発明の耐衝撃性付与剤は、ポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸類に溶融混練し、該ポリヒドロキシカルボン酸類の耐衝撃性を向上させる為に用いられる。溶融混練の際に、それらポリヒドロキシカルボン酸類中での重合触媒の逆反応による分解促進を防止する為に、耐衝撃性付与剤の重合触媒を除去又は失活させておくことが好ましい。

## 【0060】

具体的には、メタノール／塩酸水溶液に、乳酸系ポリエステルの樹脂ペレットをつけ込んだり、溶液状態でメタノール／塩酸溶液に混合してポリマーを沈殿化させながら洗浄するような方法が挙げられる。このような方法により、微量な残留モノマーや、オリゴマーなども同時に洗浄除去することが可能である。

## 【0061】

また触媒失活剤を乳酸系ポリエステルの製造もしくは製造後に添加することにより、乳酸系ポリエステルの製造に用いた重合触媒を失活させることができる。触媒失活剤は通常、キレート様の形態で乳酸系ポリエステル中の重合触媒に付着し乳酸系ポリエステルに含有されるが、更に溶剤洗浄等により除去してもよい。

## 【0062】

本発明に用いる触媒失活剤の添加量は、乳酸系ポリエステルの製造の際に用いる触媒の種類、反応条件によって異なるが、用いられた重合触媒を失活させる量であれば良く、乳酸系ポリエステル重合反応終了後のポリマー取り出し前や混練時に、通常、使用触媒1重量部に対し、0.001～5重量部、好ましくは、0.1～100重量部を添加する。また製造された乳酸系ポリエステルの触媒失活剤を添加、混練してもよい。

## 【0063】

本発明に用いる触媒失活剤は、特にキレート化剤及び／又は酸性リン酸エステル類が好ましい。本発明に用いるキレート化剤成分としては、特に限定されないが、具体的には、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、しゅう酸、リン酸、ピロリン酸、アリザリン、アセチルアセトン、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、カテコール、

## 【0064】

4-tert-ブチルカテコール、L(+)-酒石酸、DL-酒石酸、グリシン、クロモトローブ酸、ベンゾイルアセトン、クエン酸、没食子酸、ジメルカプトプロパノール、トリエタノールアミン、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ジトルオイル酒石酸、ジベンゾイル酒石酸が挙げられる。

## 【0065】



また、本発明で使用する酸性リン酸エステル類は、ヒドロキシカルボン酸系ポリエステル中に含有される触媒の金属イオンと錯体を形成し、触媒活性を失わせ、ポリマー鎖の切断抑制効果を示す。酸性リン酸エステル類としては、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸など及びその混合物を指すものである。

【0066】

また、本発明で使用する酸性リン酸エステル類としては、酸性リン酸エステル、ホスホン酸エステル、アルキルホスホン酸など及びその混合物を指す。

具体的には、酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸モノエチル、リン酸ジエチル、リン酸モノプロピル、リン酸ジプロピル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノブチル、

【0067】

リン酸ジブチル、リン酸モノペンチル、リン酸ジペンチル、リン酸モノヘキシル、リン酸ジヘキシル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノ2-エチルヘキシル、リン酸ジ2-エチルヘキシル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、リン酸モノイソデシル、リン酸ジイソデシル、リン酸モノウンデシル、

【0068】

リン酸ジウンデシル、リン酸モノドデシル、リン酸ジドデシル、リン酸モノテトラデシル、リン酸ジテトラデシル、リン酸モノヘキサデシル、リン酸ジヘキサデシル、リン酸モノオクタデシル、リン酸ジオクタデシル、リン酸モノフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノベンジル、リン酸ジベンジルなど、

【0069】

ホスホン酸エステルとしては、ホスホン酸モノメチル、ホスホン酸モノエチル、ホスホン酸モノプロピル、ホスホン酸モノイソプロピル、ホスホン酸モノブチル、ホスホン酸モノペンチル、ホスホン酸モノヘキシル、ホスホン酸モノオクチル、ホスホン酸モノエチルヘキシル、ホスホン酸モノデシル、ホスホン酸モノイソデシル、ホスホン酸モノウンデシル、ホスホン酸モノドデシル、ホスホン酸モノテトラデシル、ホスホン酸モノヘキサデシル、ホスホン酸モノオクタデシル、ホスホン酸モノフェニル、ホスホン酸モノベンジルなど、

## 【0070】

アルキルホスホン酸としては、モノメチルホスホン酸、ジメチルホスホン酸、モノエチルホスホン酸、ジエチルホスホン酸、モノプロピルホスホン酸、ジプロピルホスホン酸、モノイソプロピルホスホン酸、ジイソプロピルホスホン酸、モノブチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸、モノペンチルホスホン酸、ジペンチルホスホン酸、モノヘキシルホスホン酸、ジヘキシルホスホン酸、イソオクチルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、モノエチルヘキシルホスホン酸、ジエチルヘキシルホスホン酸、モノデシルホスホン酸、ジデシルホスホン酸、

## 【0071】

モノイソデシルホスホン酸、ジイソデシルホスホン酸、モノウンデシルホスホン酸、ジウンデシルホスホン酸、モノドデシルホスホン酸、ジドデシルホスホン酸、モノテトラデシルホスホン酸、ジテトラデシルホスホン酸、モノヘキサデシルホスホン酸、ジヘキサデシルホスホン酸、モノオクタデシルホスホン酸、ジオクタデシルホスホン酸などや、モノフェニルホスホン酸、ジフェニルホスホン酸、モノベンジルホスホン酸、ジベンジルホスホン酸など、及びそれらの混合物を挙げることができる。酸性リン酸エステル類成分は有機溶剤との溶解性がよいため作業性に優れ、乳酸系ポリエステルとの反応性に優れ、重合触媒の失活に優れた効果を示す。

## 【0072】

ラクタイドは種々の溶剤に可溶であり、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、クロロベンゼン等の溶媒を用いて共重合することができる。乳酸系ポリエステルの重合反応は、ポリエステルの末端水酸基に重合開始剤が反応し、これがラクタイドの開環重合を開始するという機構によって共重合反応が進行すると考えられる。

## 【0073】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で重合転化率を測定すると160～180℃で、3時間以上反応することにより、この重合反応の転化率は、90～99%に達する。

## 【 0 0 7 4 】

本発明の乳酸系ポリエステルは、開環共重合の場合、通常反応釜を使用して製造することも可能であるし、これを連続製造に対応したCSTR式の製造装置を用いることができる。より高粘度のものに関しては、通常反応釜を使用した共重合反応では攪拌効率が低下し、局部加熱による着色や反応率の低下を招く。このような場合には、均一に攪拌され、せん断応力の小さいスタティックミキサーの使用が好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

またスタティックミキサーのみで本反応を行うこともできるが、粘度が低い段階では通常反応釜を使用し、重合後期の高粘度化する前にスタティックミキサーを使用する方法が重合開始剤を均一に混合するという意味で更に好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

乳酸系ポリエステルの室温における粘弾性は、共重合に用いる脂肪族ポリエステルを構成するジオールの主鎖の炭素数が多いほど軟質となる。また、ダイマー酸と併用されるジカルボン酸量が増えるに従い軟質となる。

## 【 0 0 7 7 】

次に、乳酸を原料とした製造方法について述べる。乳酸の重縮合は、様々な技術が開示されている。本発明においては、コポリマーの分子量10,000以上であれば効果がみられるので、ポリ乳酸ブロックの分子量は所望の分子量、組成比とポリエステルの末端基数で自ずと決まってくる。これは、次のステップで、ポリエステルと重縮合する関係上、分子量が高すぎるとブロック共重合化が末端基の減少により困難となるためである。

## 【 0 0 7 8 】

一方、乳酸の重縮合時には溶媒を用いなくてもよいが、より分子量を高める場合には、トルエン、キシレンなど水を共沸しやすい溶媒を選択して溶媒を留去して重合を進める方法も可能である。

## 【 0 0 7 9 】

共重合は、ポリ乳酸とポリエステルの混合し、加熱して重縮合を進めるが、このとき、仕込量に対して末端基量を調整するために、ジオールやジカルボン酸を

添加してもよい。重縮合は、乳酸ブロックの分解を防ぐため、200℃以下での反応が好ましく、分子量をより増加させるためには反応後期においては、オクタン酸スズなどのエステル交換触媒を添加して1 K P a以下に減圧することが好ましい。

#### 【0080】

また本発明の耐衝撃付与剤に用いる乳酸系ポリエステルは、その両末端又は片末端の水酸基、又はカルボキシル基が、カルボン酸又はアルコールで封止されていてもよい。これは、乳酸系ポリエステルの水酸基やカルボン酸が、ブレンド時に母体ポリマーの分子量を低下させる恐れがあり、耐衝撃付与剤に用いる乳酸系ポリエステルの末端を封止しておくことは、この分子量低下防止に効果がある。特に、分子量が10,000以下の乳酸系ポリエステルを用いる耐衝撃性付与剤の場合は、末端基数が多いので封止した方が好ましい。

#### 【0081】

本発明の耐衝撃性付与剤は、そのままポリ乳酸などのポリヒドロキシカルボン酸類と混練してもよいし、予めポリヒドロキシカルボン酸類と高濃度でブレンドしたマスターバッチとして用いてもよい。

#### 【0082】

混練条件は、添加するポリヒドロキシカルボン酸類等のポリマーの融点以上での混練となるが、本発明の耐衝撃性付与剤の融点が140℃～170℃であることから、180～200℃前後であることが好ましい。200℃を大きく超える場合は、ポリヒドロキシカルボン酸類等のポリマーの分子量低下をふまえて、混練時間や混練回転数などを調整する必要がある。

#### 【0083】

混練機器は、押し出し機やニーダー、バッチ式混練機などが用いられる。また、反応釜中での混練や、粘性の高い場合はスタティックミキサーを用いたブレンドも可能である。溶剤を用いての湿式ブレンドでも同様なブレンドが可能であるが、溶剤を脱揮する際には、高温下で減圧し、ポリマーの分離を防ぐため短時間で行う方が好ましい。

#### 【0084】

本発明の耐衝撃性付与剤を添加するポリマー（ポリ乳酸をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類）と本発明の耐衝撃性付与剤の混練比は、97：3～10：90であり、好ましくは97：3～50：50、更に大きな衝撃強度を求める場合は、90：10～60：40、特に好ましくは85：15～70：30である。この組成比の範囲内では、ブレンド物の耐熱性、耐衝撃性、ブリードアウト性がバランス良く改善される。

## 【0085】

本発明の耐衝撃性付与剤を含んだポリ乳酸系組成物をシート化し、レオメトリクス株式会社製のRSAIIで測定したところ室温での貯蔵弾性率は0.5～2.8KPaであった。ベースのポリ乳酸が3.0～3.5KPaであることから、本発明で得られた耐衝撃性付与剤を含んだ組成物が軟質化されていることがわかる。

## 【0086】

また、いずれの組成成分もTgが50℃以上を保持し、耐衝撃性を高めながらベースポリマーの耐熱性を低下させないという観点で低分子系可塑剤や一般のポリエステル系可塑剤よりも明らかに優れている。また透明性においても、添加量を30重量部以下に押さえれば、100μmの厚さのプレスシートでヘイズ20%以下の透明性シートが得られ、添加量が少ない場合は10%以下の更に透明なシートを得ることができる。

## 【0087】

本発明の耐衝撃性付与剤を含んだポリ乳酸系組成物を用いた成形物（10×10cm正方形、250μm厚のシート）を35℃、湿度80%の恒温恒湿器に放置したとき、成形物表面から60日以上ブリード物が現れない。

## 【0088】

本発明で得られる耐衝撃性付与剤は、良好な生分解性を有し、海中に投棄された場合でも、加水分解、生分解等による分解を受ける。海水中では数カ月間に樹脂としての強度が劣化し、外形を保たないまでに分解可能である。またコンポストを用いると、更に短期間で原形をとどめないまでに生分解され、また焼却しても有毒ガスや有毒物質を排出することはない。

## 【0089】

本発明の耐衝撃性付与剤を含んだポリヒドロキシカルボン酸類のブレンド物は、成形用樹脂、シート・フィルム用材料、塗料用樹脂、インキ用樹脂、トナー用樹脂、接着剤樹脂、医療用材料、紙へのラミネーション、発泡樹脂材料等、特に包装材料、接着剤として有用である。

## 【0090】

包装材料としては、例えば、シートとしてはトレイ、カップ、皿、プリスター等、フィルムとしては、ラップフィルム、食品包装、その他一般包装、ゴミ袋、レジ袋、一般規格袋、重袋等の袋類等に有用である。

## 【0091】

また、その他の用途としてブロー成形品としても有用に用いられ、例えば、シャンプー瓶、化粧品瓶、飲料瓶、オイル容器等に、また衛生用品として、紙おむつ、生理用品、更には、医療用として人工腎臓、縫合糸等に、また農業資材として、発芽シート、種ヒモ、農業用マルチフィルム、緩効性農薬及び肥料のコーティング剤、防鳥ネット、養生シート、苗木ポット等に有用である。

## 【0092】

また、漁業資材としては漁網、海苔養殖網、釣り糸、船底塗料等に、また射出成形品としては、ゴルフティー、綿棒の芯、キャンディーの棒、ブラシ、歯ブラシ、注射筒、皿、カップ、櫛、剃刀の柄、テープのカセット、使い捨てのスプーン・フォーク、ボールペン等の文房具等に有用である。

## 【0093】

また紙へのラミネーション製品としては、トレイ、カップ、皿、メガホン等に、その他に、結束テープ、プリペイカード、風船、パンティーストッキング、ヘアキャップ、スポンジ、セロハンテープ、傘、合羽、プラ手袋、ヘアキャップ、ロープ、不織布、チューブ、発泡トレイ、発泡緩衝材、緩衝材、梱包材、煙草のフィルター等が挙げられる。

## 【0094】

以下に実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。  
実施例においては、本発明におけるいずれの構造の耐衝撃性付与剤とポリヒドロ

キシカルボン酸類との組成物も、高い衝撃強度と、保存安定性を有していることが明らかである。

#### 【0095】

ポリ乳酸（島津製作所社製ラクティ、カーギルダウ社製エコプラ）の場合では、アイソッド衝撃強度が $4\text{ KJ/m}^2$ 以上となり、最高で非破断もしくは $40\text{ KJ/m}^2$ 以上の耐衝撃値を示す。その他のポリヒドロキシカルボン酸類では、ポリヒドロキシブチレート（モンサント社製バイオポール）では $6\text{ KJ/m}^2$ 以上、最高で非破断もしくは $40\text{ KJ/m}^2$ 以上の耐衝撃値を示す。

#### 【0096】

一方、比較例においては、一般の可塑剤とポリ乳酸の混練組成物の物性を示した。比較例では、耐衝撃性付与は大きくなく、 $T_g$ の低下や保存安定性の低下、透明性の低下を伴うものが多い。これからも、本発明の衝撃強度付与剤が、従来の可塑剤とは全く異なる優れた性能を付与できることがわかる。

#### 【0097】

##### 【実施例】

##### （参考例1）（脂肪族ポリエステルA-1の合成）

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ヘンケル社製エンポール1061（DA）を1モル当量と1.4モル当量のプロピレングリコール（PG）を仕込み、窒素気流下で150℃から1時間に10℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒としてチタントトライソプロポキシドを70ppm添加し、0.1KPaまで減圧して3時間攪拌した。

#### 【0098】

その結果、脂肪族ポリエステル（A-1と称する。）を得た。このポリマーの数平均分子量はポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと略す）で18,000、重量平均分子量は30,000であった。

#### 【0099】

##### （参考例2）（脂肪族ポリエステルA-2の合成）

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した50L反応槽に、ヘンケル社製エンポー

ル 1 0 6 2 (D A H) を 1 モル当量と 1. 4 モル当量の 1, 4 - ブタンジオール (B G) を仕込み、窒素気流下で 1 5 0 °C から 1 時間に 1 0 °C ずつ昇温させながら加熱撹拌した。生成する水を留去しながら 2 2 0 °C まで昇温し、2 時間後、エステル交換触媒としてチタンテトラブトキシドを 7 0 p p m 添加し、0. 1 K P a まで減圧して 1 時間撹拌した。

【0 1 0 0】

その結果、脂肪族ポリエステル (A - 2 と称する。) を得た。G P C で測定した結果、このポリマーの数平均分子量は 1 3, 0 0 0、重量平均分子量は 2 2, 0 0 0 であった。

【0 1 0 1】

(参考例 3) (脂肪族ポリエステル A - 3 の合成)

撹拌器、精留器、ガス導入管を付した 5 0 L 反応槽に、ヘンケル社製エンポール 1 0 6 1 (D A) を 1 モル当量と 1. 4 モル当量のプロピレングリコール (P G) を仕込み、窒素気流下で 1 5 0 °C から 1 時間に 7 °C ずつ昇温させながら加熱撹拌した。生成する水を留去しながら 2 2 0 °C まで昇温し、2 時間撹拌した。

【0 1 0 2】

その結果、室温でも流動性のある脂肪族ポリエステル (A - 3 と称する。) を得た。G P C で測定した結果、このポリマーの数平均分子量は 2, 0 0 0、重量平均分子量は 5, 0 0 0 であった。

【0 1 0 3】

(参考例 4) (脂肪族ポリエステル A - 4 の合成)

撹拌器、精留器、ガス導入管を付した 5 0 L 反応槽に、ヘンケル社製 E M 1 0 6 1 を 6 6 重量部、セバシン酸 (S e A) を 3 4 重量部とジカルボン酸のモル当量に対して 1. 4 モル当量の 1, 4 - ブタンジオール (1, 4 B G) を仕込み、窒素気流下で 1 5 0 °C から 1 時間に 1 0 °C ずつ昇温させながら加熱撹拌した。

【0 1 0 4】

生成する水を留去しながら 2 2 0 °C まで昇温し、2 時間後、エステル交換触媒としてチタンオキシアセチルアセトナートを 5 0 p p m 添加し、1 K P a まで減圧して 1 時間撹拌した。この反応後に、ピロメリット酸二無水物 (P M D A) を



2 重量部添加し、2 1 0℃で5 K P a で減圧しながら3 時間攪拌した。

【0 1 0 5】

その結果、脂肪族ポリエステル（A-4 と称する。）を得た。G P C で測定した結果、このポリマーの数平均分子量は2 9, 0 0 0、重量平均分子量は6 5, 0 0 0 であった。

【0 1 0 6】

（参考例5）（脂肪族ポリエステルA-5 の合成）

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した1 0 L 反応槽に、ヘンケル社製E M 1 0 6 1 を6 6 重量部、イーストマンケミカル社製シクロヘキサンジカルボン酸（C H D A）を3 4 重量部とジカルボン酸のモル当量に対して0. 9 モル当量のエチレングリコール（E G）と0. 5 5 モル当量の1, 6-ヘキサンジオール（1, 6 H D）を仕込み、窒素気流下で1 5 0℃から1 時間に7℃ずつ昇温させながら加熱攪拌した。生成する水を留去しながら2 2 0℃まで昇温し、2 時間後、エステル交換触媒としてトリブチルスズオキシドを5 0 p p m 添加し、0. 1 K P a まで減圧して2 時間攪拌した。

【0 1 0 7】

これをトルエンに2 0 % 溶液として調整し、ポリエステルに対して0. 0 5 重量部のヘキサメチレンジイソシアネート（H M D I）を加えた。更にオクタン酸スズをポリエステルに対して0. 0 1 重量部添加して6 0℃で1 時間攪拌した。その結果、粘ちような脂肪族ポリエステル（A-5 と称する。）を得た。G P C で測定した結果、このポリマーの数平均分子量は2 5, 0 0 0、重量平均分子量は5 5, 0 0 0 であった。

【0 1 0 8】

（参考例6）（脂肪族ポリエステルA-6 の合成）

攪拌器、精留器、ガス導入管を付した5 0 0 m L フラスコに、イーストマンケミカル社製1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸を7 0 重量部、テレフタル酸（T P A）3 0 重量部、ジカルボン酸のモル当量に対して0. 7 モル当量の東亜合成社製ダイマージオール（D D O）と0. 6 5 モル当量のエチレングリコールを仕込み、窒素気流下で1 5 0℃から1 時間に1 0℃ずつ昇温させながら加熱攪拌

した。

【0109】

生成する水を留去しながら220℃まで昇温し、2時間後、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を80ppm添加し、1KPaまで減圧して1時間攪拌した。反応後に、ピロメリット酸二無水物(PMDA)を2重量部添加し、210℃で5KPaで減圧しながら3時間攪拌した。その結果、脂肪族ポリエステルA-6を得た。GPCで測定した結果、このポリマーの数平均分子量は36,000、重量平均分子量は81,000であった。

【0110】

(実施例1) (乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤C-1の合成)

参考例1で合成した高分子量の脂肪族ポリエステル(A-1)50重量部と、L-ラクタイド50重量部、及びラクタイドをセパラブルフラスコに入れ、180℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ200ppmを添加し、180℃で3.5時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加した。得られた乳酸系ポリエステル(C-1)は、GPCで数平均分子量25,000、重量平均分子量50,000の共重合体であることが確認された。

【0111】

(実施例2) (乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤C-2の合成)

参考例1で合成した高分子量の脂肪族ポリエステル(A-1)60重量部と、L-ラクタイド40重量部、及びラクタイドと脂肪族ポリエステルの合計量に対し15重量部のトルエンとをセパラブルフラスコに入れ、180℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ200ppmを添加し、180℃で4時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加した。得られた乳酸系ポリエステル(C-2)は、GPCで数平均分子量18,000、重量平均分子量35,000。融点は示差式熱量計(DSC)で159℃であった。

【0112】

(実施例3) (乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤C-3の合成)

参考例 1 で合成した高分子量の脂肪族ポリエステル (A-1) 80 重量部と、L-ラクタイド 19.2 重量部、D-ラクタイド 0.8 重量部、及びラクタイドと脂肪族ポリエステルの合計量に対し 15 重量部のトルエンとをセパラブルフラスコに入れ、180℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ 200 ppm を添加し、180℃で 5 時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを 500 ppm 添加した。得られた乳酸系ポリエステル C-3 は、GPC で数平均分子量 10,000、重量平均分子量 21,000 の共重合体であった。

## 【0113】

(実施例 4) (乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤 C-4 の合成)

参考例 2 で合成した高分子量の脂肪族ポリエステル (A-2) 40 重量部と、L-ラクタイド 60 重量部、及びラクタイド、ポリエステルの合計量に対してトルエン 15 重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからチタンビスアセチルアセトナート 500 ppm を添加し、173℃で 7 時間攪拌した。得られたポリマー (C-4) は GPC で数平均分子量 27,000、重量平均分子量 50,000 の共重合体であった。

## 【0114】

(実施例 5) (乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤 C-5 の合成)

参考例 3 で合成した高分子量の脂肪族ポリエステル (A-3) 20 重量部と、L-ラクタイド 80 重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン 15 重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸亜鉛 500 ppm を添加し、175℃で 4 時間攪拌した。

## 【0115】

得られたポリマーをいったん取り出し、クロロホルムに溶解後、無水酢酸 5 重量部とピリジン 5 重量部を添加し、室温で 1 時間攪拌した。この溶液を濾過した後、メタノールに再沈殿した。沈殿したコポリマー (C-5) は GPC で数平均分子量 18,000、重量平均分子量 35,000 の共重合体であり、末端の水酸基が酢酸エステル化によりほぼ消失したことが IR スペクトルで確認された。

## 【0116】

## (実施例6) (乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤C-6の合成)

参考例4で合成した高分子量の脂肪族ポリエステル(A-4)60重量部と、L-ラクタイド38.4重量部と、D-ラクタイド1.6重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン15重量部をセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ500ppmを添加し、180℃で3時間攪拌した。得られた乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤(C-6)はGPCで数平均分子量34,000、重量平均分子量71,000であり、ガラス転移温度は58℃であった。

## 【0117】

## (実施例7) (乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤C-7の合成)

参考例5で合成した高分子量の脂肪族ポリエステル(A-5)40重量部と、L-ラクタイド60重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン15重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸亜鉛1000ppmを添加し、173℃で6時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを500ppm添加した。得られた乳酸系ポリエステル(C-7)はGPCで数平均分子量44,000、重量平均分子量95,000であった。

## 【0118】

## (実施例8) (乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤C-8の合成)

参考例6で合成した高分子量の脂肪族ポリエステル(A-6)70重量部と、L-ラクタイド30重量部、及びラクタイドとポリエステルの合計量に対してトルエン15重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからオクタン酸スズ500ppmを添加し、175℃で4時間攪拌した。得られたポリマー(C-8)はGPCで数平均分子量28,000、重量平均分子量53,000であった。

## 【0119】

## (実施例9) (乳酸系ポリエステル、耐衝撃性付与剤C-9の合成)

参考例6で合成した高分子量の脂肪族ポリエステル(A-6)90重量部と、

L-ラクタイド 9.6 重量部、D-ラクタイド 0.4 重量部、及びラクタイドとポリエステル合計量に対してトルエン 15 重量部とをセパラブルフラスコに取り、175℃で溶融した。溶液が均一になってからチタンテトライソプロポキシド 500 ppm を添加し、173℃で 6 時間攪拌した。重合終了後にエチルヘキサン酸ホスフェートを 500 ppm 添加した。得られた乳酸系ポリエステル (C-9) は GPC で数平均分子量 38,000、重量平均分子量 91,000 であった。

## 【0120】

(実施例 10) (ポリマーブレンド物 P-1 の作製)

島津製作所社製ポリ乳酸「ラクティ」(PLA1 と称する。重量平均分子量 250,000、数平均分子量 160,000) 85 重量部と、実施例 1 で作製した耐衝撃性付与剤 C-1 の 15 重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーに 190℃で加熱しながら 10 分間混練した (ポリマーブレンド物 P-1)。

## 【0121】

ポリマーブレンド物 P-1 は、ガラス転移温度が 57℃、融点が 170℃であり、DMA 測定での 20℃の弾性率は 1.5 GPa、IZOD 衝撃強度は 15 KJ/m<sup>2</sup>であった。250 μm のシートのヘイズは 10%であった。35℃、80%でのブリードアウト促進試験では、250 μm のシートは 1 年以上ブリードアウトが確認されなかった。

## 【0122】

(実施例 11) (ポリマーブレンド物 P-2 の作製)

島津製作所社製ポリ乳酸「ラクティ」85 重量部と実施例 2 で作製した耐衝撃性付与剤 C-2 の 15 重量部とを東洋精機社製ラボプラストミル 2 軸押し出し機に 200℃で加熱しながら混練し、ペレット化を行った。ポリマーブレンド物 P-2 は、ガラス転移温度が 55℃、融点が 171℃であり、DMA 測定での 20℃の弾性率は 1.1 GPa、IZOD 衝撃強度は 12 KJ/m<sup>2</sup>であった。250 μm のシートのヘイズは 12%であった。35℃、80%でのブリードアウト促進試験で、250 μm のシートは約 200 日ブリードアウトが確認されなかった。

## 【0123】

## (実施例12) (ポリマーブレンド物P-3の作製)

島津製作所社製ポリ乳酸「ラクティ」80重量部と実施例3で作製した耐衝撃性付与剤C-3の20重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーに200℃で加熱しながら混練し、後に横浜精機社製単軸押し出し機でペレット化を行った。ポリマーブレンド物P-3は、ガラス転移温度が58℃、融点が172℃であり、DMA測定での20℃の弾性率は0.9GPa、IZOD衝撃強度は17KJ/m<sup>2</sup>であった。250μmのシートのヘイズは15%であった。35℃、80%でのブリードアウト促進試験で、250μmのシートは1年以上ブリードアウトが確認されなかった。

## 【0124】

## (実施例13) (ポリマーブレンド物P-4の作製)

島津製作所社製ポリ乳酸「ラクティ」70重量部と実施例4で作製した耐衝撃性付与剤C-4を20重量部を神戸製鋼社製20L反応槽で溶融攪拌し、ついで住友重機社製スタティックミキサーSMXへ送り込み、30分滞留させた後に東芝機械社製2軸押し出し機によってペレット化した。ポリマーブレンド物P-4は、ガラス転移温度が57℃、融点が172℃であり、DMA測定での20℃の弾性率は0.5GPa、IZOD衝撃強度は45KJ/m<sup>2</sup>であった。250μmのシートのヘイズは17%であった。35℃、80%でのブリードアウト促進試験で、250μmのシートは1年以上ブリードアウトが確認されなかった。

## 【0125】

## (実施例16) (ポリマーブレンド物P-7の作製)

カーギルダウ社製ポリ乳酸「EcoPLA」(PLA2とする。重量平均分子量180,000、数平均分子量100,000)75重量部と実施例7で作製した耐衝撃性付与剤C-7の25重量部とを東洋精機社製2軸押し出し機で溶融混練しペレット化した。ポリマーブレンド物P-7は、ガラス転移温度が57℃、融点が152℃であり、DMA測定での20℃の弾性率は0.7GPa、IZOD衝撃強度は35.1KJ/m<sup>2</sup>であった。250μmのシートのヘイズは19%であった。35℃、80%でのブリードアウト促進試験では、250μmの

シートは1年以上ブリードアウトが確認されなかった。

【0126】

(実施例18) (ポリマーブレンド物P-9の作製)

モンサント社製ポリ-3-ヒドロキシブチレート「バイオポール」(PHB1とする)80重量部と実施例9で作製した耐衝撃性付与剤C-9の20重量部とを東洋精機社製2軸押し出し機で熔融混練しペレット化した。ポリマーブレンド物P-9は、ガラス転移温度が48℃、融点が168℃であり、DMA測定での20℃の弾性率は1.5GPa、IZOD衝撃強度は13KJ/m<sup>2</sup>であった。35℃、80%でのブリードアウト促進試験では、250μmのシートは1年以上ブリードアウトが確認されなかった。

【0127】

(実施例14、15及び17) (ポリマーブレンド物の作製)

実施例13の方法に従い、表7～8に示す処方でブレンド物を作製した。物性値も表7～8に示した。

【0128】

(実施例19) (乳酸系ポリエステルシートの作成)

実施例13～18で得られたポリマーブレンド物を100℃で6時間加熱減圧乾燥した。このポリマー3.3gと10cm×10cmの正方形をくり貫いた厚さ250μmのPETシートを厚さ100μmのPETシートではさみ、190℃で加熱溶融しながら200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間プレスした。得られたシートを10分間水冷プレス機にかけ、取り出し24時間室温に放置した。得られた10cm×10cm、厚さ250μmのシートのヘイズをJIS-K-7127によりヘイズを測定した。

【0129】

(実施例20) (乳酸系ポリエステルシートのブリードアウト試験)

実施例13で得られた乳酸系ポリエステルシートを35℃、湿度80%に保ったタバイエスベック社製恒温恒湿器PR-2F中に放置した。毎日シートの状態を観察した結果、1年経過時もブリードアウトが見られなかった。他のポリ乳酸シートについても同様の試験を行ったが、40日以上ブリード物は確認されな

った。他の乳酸系コポリマーの結果は表 1 ～ 5 に示した。

#### 【 0 1 3 0 】

##### (実施例 2 1) 乳酸系ポリエステルシートの生分解性試験

実施例 1 3 ～ 1 5 で得られた乳酸系ポリエステルシートを金網で挟み、4 5℃に保った電動コンポスト装置中に放置した。嫌気環境にならないように数時間おきに攪拌を行った。3 0 日後にシートを取り出したところ、ボロボロで殆ど原形をとどめていなかった。6 0 日後には、シートは消失して確認できなかった。

#### 【 0 1 3 1 】

##### (比較例 1) (ポリマーブレンド物の作製)

島津製作所社製ポリ乳酸「ラクティ」8 0 重量部と、プロピレングリコールとアジピン酸 (A A) から合成した重量平均分子量 3, 0 0 0 の脂肪族ポリエステル 2 0 重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーに 1 9 0℃で加熱しながら 1 0 分間混練した。ポリマーブレンド物は、ガラス転移温度が 2 9℃、融点が 1 6 5℃であり、DMA 測定での 2 0℃の貯蔵弾性率は 2. 9 G P a、I Z O D 衝撃強度は 2. 5 K J / m<sup>2</sup>であった。2 5 0 μ m のシートのヘイズは 1 0 % で透明性があると認識された。3 5℃、8 0 %でのブリードアウト促進試験では、2 5 0 μ m のシートは 1 0 日でブリードアウトが確認された。

#### 【 0 1 3 2 】

##### (比較例 2) (ポリマーブレンド物の作製)

島津製作所社製ポリ乳酸「ラクティ」8 0 重量部と、重量平均分子量 1 0, 0 0 0 のポリカプロラクトン 2 0 重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーに 1 9 0℃で加熱しながら 1 0 分間混練した。ポリマーブレンド物は、ガラス転移温度が 4 0℃、融点が 1 6 9℃であり、DMA 測定での 2 0℃の貯蔵弾性率は 2. 5 G P a、I Z O D 衝撃強度は 5. 5 K J / m<sup>2</sup>であった。2 5 0 μ m のシートのヘイズは 4 5 %であった。3 5℃、8 0 %でのブリードアウト促進試験では、2 5 0 μ m のシートは 6 0 日でブリードアウトが確認された。

#### 【 0 1 3 3 】

##### (比較例 3) (ポリマーブレンド物の作製)

カーギルダウ社製ポリ乳酸「E c o P L A」8 0 重量部と、プロピレングリコ



ールとセバシン酸 (SeA) から合成した重量平均分子量 18,000 の脂肪族ポリエステル 20 重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーに 190℃ で加熱しながら 10 分間混練した。混練物は、ガラス転移温度が 47℃、融点が 155℃ のポリマーブレンド物であり、DMA 測定での 20℃ の貯蔵弾性率は 2.9 GPa、IZOD 衝撃強度は  $3 \text{ KJ/m}^2$  であった。250  $\mu\text{m}$  のシートのヘイズは 65% であった。35℃、80% のブリードアウト促進試験では、250  $\mu\text{m}$  のシートは 1 日でブリードアウトが確認された。

## 【0134】

## (比較例 4) (ポリマーブレンド物の作製)

島津製作所社製ポリ乳酸「ラクティ」80 重量部と、プロピレングリコールとアジピン酸 (AA) とラクタイド (重量比 = 50 : 50) から合成した重量平均分子量 13,000 のコポリマー 20 重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーに 190℃ で加熱しながら 10 分間混練した。混練物は、ガラス転移温度が 39℃、融点が 165℃ のポリマーブレンド物で、DMA 測定での 20℃ の貯蔵弾性率は 2.6 GPa、IZOD 衝撃強度は  $3.5 \text{ KJ/m}^2$  であった。

250  $\mu\text{m}$  のシートのヘイズは 9.9% であったが、35℃、80% のブリードアウト促進試験では、250  $\mu\text{m}$  のシートは 35 日でブリードアウトが確認された。

## 【0135】

## (比較例 5) (ポリマーブレンド物の作製)

島津製作所社製ポリ乳酸「ラクティ」70 重量部と、エチレングリコールとアジピン酸 (AA) とラクタイド (重量比 = 50 : 50) から合成した重量平均分子量 10,000 のコポリマー 30 重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーに 190℃ で加熱しながら 10 分間混練した。混練物は、ガラス転移温度が 40℃、融点が 169℃ のポリマーブレンド物であり、DMA 測定での 20℃ の貯蔵弾性率は 2.7 GPa、IZOD 衝撃強度は  $3.5 \text{ KJ/m}^2$  であった。250  $\mu\text{m}$  のシートのヘイズは 45% であった。35℃、80% のブリードアウト促進試験では、250  $\mu\text{m}$  のシートは 42 日でブリードアウトが確認された。

## 【0136】

## (比較例6) (ポリマーブレンド物の作製)

カーギルダウ社製ポリ乳酸「EcoPLA」85重量部と、エチレングリコールとセバシン酸（SeA）とラクタイド（重量比＝60：40）から合成した重量平均分子量18,000のコポリマー15重量部とを東洋精機社製ラボプラストミルミキサーに190℃で加熱しながら10分間混練した。混練物は、ガラス転移温度が40℃、融点が155℃のポリマーブレンド物であり、DMA測定での20℃の貯蔵弾性率は2.9GPa、IZOD衝撃強度は3.3KJ/m<sup>2</sup>であった。250μmのシートのヘイズは75%であった。35℃、80%でのブリードアウト促進試験では、250μmのシートは60日でブリードアウトが確認された。

【表1】

		参考例1	参考例2	参考例3
ジオール成分	グリコール	PG	BG	PG
ジカルボン酸成分	ジカルボン酸	DA	DAH	DA
ポリエステル	Mw (万)	3.0	2.2	0.5
	Mn (万)	1.8	1.3	0.2
	ポリエステル名	A-1	A-2	A-3

## 【0137】

【表 2】

		参考例 4	参考例 5	参考例 6
ジオール 成分	グリコール	1, 4 BG	EG	DDO
			1, 6 HD	EG
	組成比 (モル)		50 / 50	70 / 30
ジカルボン酸 成分	ジカルボン酸	DA	DA	CHDA
		SeA	CHDA	TPA
	組成比 (重量)	66 / 34	66 / 34	70 / 30
添加剤		PMDA	HMDI	PMDA
ポリエステル	Mw (万)	6. 5	5. 5	8. 1
	Mn (万)	2. 9	2. 5	3. 6
	ポリエステル名	A-4	A-5	A-6

【0138】

【表 3】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
ポリエステル	使用ポリエステル	A-1	A-1	A-1
	仕込量 (重量)	50	60	80
ラクタイド	L/D	100/0	100/0	96/4
	仕込量 (重量)	50	40	20
耐衝撃性 付与剤	ポリマー名	C-1	C-2	C-3
	Mw (万)	5.0	3.8	3.1
	Mn (万)	2.5	1.8	1.7

【0139】

【表 4】

		実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポリエステル	使用ポリエステル	A-2	A-3	A-4
	仕込量 (重量)	40	20	60
ラクタイド	L/D	100/0	100/0	96/4
	仕込量 (重量)	60	80	40
耐衝撃性 付与剤	ポリマー名	C-4	C-5	C-6
	Mw (万)	5.0	3.5	7.1
	Mn (万)	2.7	1.8	3.4

【0140】

【表5】

		実施例7	実施例8	実施例9
ポリエステル	使用ポリエステル	A-5	A-6	A-6
	仕込量(重量)	40	70	90
ラクタイド	L/D	100/0	100/0	96/4
	仕込量(重量)	60	30	10
耐衝撃性 付与剤	ポリマー名	C-7	C-8	C-9
	Mw(万)	9.5	5.3	9.1
	Mn(万)	4.4	2.8	3.8

【0141】

【表6】

		実施例10	実施例11	実施例12
ポリマー	使用ポリエステル	PLA1	PLA1	PLA1
	分子量 (Mw/Mn) (万)	25/16	25/16	25/16
	仕込量 (重量部)	85	85	80
耐衝撃性	ポリマー名	C-1	C-2	C-3
付与剤	仕込量 (重量部)	15	15	20
ポリマー ブレンド 物	ブレンド物名	P-1	P-2	P-3
	Tg (°C)	57	55	58
	mp (°C)	170	171	172
	貯蔵弾性率 (GPa) 20°C	1.5	1.1	0.9
	IZOD衝撃強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	15	12	17
	ヘイズ (%)	10	12	15
	ブリード開始日数	1年以上	200日	1年以上

【0142】

【表 7】

		実施例 13	実施例 14	実施例 15
ポリマー	使用ポリエステル	PLA1	PLA1	PLA1
	分子量 (Mw/Mn) (万)	25/16	25/16	25/16
	仕込量 (重量部)	70	60	50
耐衝撃性 付与剤	ポリマー名	C-4	C-5	C-6
	仕込量 (重量部)	30	40	50
ポリマー ブレンド 物	ブレンド物名	P-4	P-5	P-6
	Tg (°C)	57	50	48
	mp (°C)	170	165	162
	貯蔵弾性率 (GPa) 20°C	0.5	0.3	0.1
	IZOD 衝撃強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	45	破断せず	破断せず
	ヘイズ (%)	17	22	35
	ブリード開始日数	1年以上	250日	100日

【0143】

【表 8】

		実施例 16	実施例 17	実施例 18
ポリマー	使用ポリエステル	PLA2	PLA2	PHB
	分子量 (Mw/Mn) (万)	18/10	18/10	未測定
	仕込量 (重量部)	75	85	80
耐衝撃性	ポリマー名	C-7	C-8	C-9
付与剤	仕込量 (重量部)	25	15	20
ポリマー ブレンド 物	組成物名	P-7	P-8	P-9
	Tg (°C)	57	57	48
	mp (°C)	152	154	168
	貯蔵弾性率 (GPa) 20°C	0.7	1.3	1.5
	IZOD 衝撃強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	35.1	12.7	13.0
	ヘイズ (%)	19	13	不透明
	ブリード開始日数	1年以上	1年以上	1年以上

【0144】



【表9】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリマー	ポリマー名	PLA-1	PLA-1	PLA-2
	Mw/Mn (万)	25/16	25/16	18/10
	仕込量 (重量部)	80	80	80
可塑剤	構造	PG-AA	PCL	PG-SeA
	仕込量 (重量部)	20	20	20
	Mw (万)	0.3	1	1.8
	Mn (万)	0.2	0.8	1.2
ポリマー ブレンド 物	Tg	29	40	47
	mp (°C)	165	169	155
	貯蔵弾性率 (GPa) 20°C	2.9	2.5	2.9
	IZOD衝撃強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	2.5	5.5	3
	ヘイズ (%)	1.9	45	65
	ブリード開始日数	10日	60日	1日

【0145】

【表 10】

		比較例 7	比較例 8	比較例 9
ポリマー	ポリマー名	PLA-1	PLA-1	PHB-1
	Mw/Mn (万)	25/16	18/10	未測定
	仕込量 (重量部)	100	100	100
可塑剤	仕込量 (重量部)	0	0	0
ポリマー 物性	Tg	60	58	48
	mp (°C)	175	156	168
	貯蔵弾性率 (GPa) 20°C	3.5	3.0	2.9
	IZOD 衝撃強度 (KJ/m <sup>2</sup> )	3.0	3.9	4.3
	ヘイズ (%)	2	2.3	95

【0146】

【表 11】

		実施例 1	実施例 4	実施例 7
ポリエステル	ジオール	P G	1, 4 B G	E G 1, 6 H D
	化学シフト	1.25 (d) 4.21(m) 5.05(m)	1.7(s) 4.07(s)	1.40(br) 2.05(m) 4.01(t)
	モル%	19.5	13.3	15.7
	ジカルボン酸	D A	D A H	D A C H D A
	化学シフト	0.87(br) 1.26(br) 1.52(br) 2.32(t) 6.79(m)	0.87(br) 1.26(br) 1.52(br) 2.32(t)	0.5~2.5(br) 3.1(br)
	モル%	19.5	13.3	15.7
ポリ乳酸	化学シフト	1.56(d) 5.01(q)	1.56(d) 5.01(q)	1.56(d) 5.01(q)
	モル%	80.5	86.7	84.3
ポリエステル/ ポリ乳酸	重量比 (実測値)	51 : 49	41 : 59	39 : 61

【0147】

## 【発明の効果】

本発明は、ブリードアウトを起こしにくく、優れた柔軟性と耐衝撃性を付与できる耐衝撃性付与剤、特にポリヒドロキシカルボン酸類に有用な耐衝撃性付与剤を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、ブリードアウトを起こしにくく、優れた柔軟性と耐衝撃性を付与できる耐衝撃性付与剤、特にポリヒドロキシカルボン酸類に有用な耐衝撃性付与剤を提供することにある。

【解決手段】 乳酸成分（I）と、ジカルボン酸（A）及びジオール（B）からなるポリエステル成分（II）とが重量比90：10～10：90で共重合された乳酸系ポリエステルを必須成分とする耐衝撃性付与剤。

特 2000-080020

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-080020
受付番号	50000348528
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 3月23日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成12年 3月22日

次頁無

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 P990547

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

    【出願番号】 特願2000- 80020

【補正をする者】

    【識別番号】 000002886

    【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100088764

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高橋 勝利

    【電話番号】 03-5203-7758

【手続補正 1】

    【補正対象書類名】 特許願

    【補正対象項目名】 発明者

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】

        【発明者】

        【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 3 - 5 - 1 - 2 0 4

        【氏名】 有賀 利郎

        【発明者】

        【住所又は居所】 千葉県佐倉市染井野 5 - 2 1 - 2

        【氏名】 高橋 勝治

        【発明者】

        【住所又は居所】 千葉県佐倉市大蛇町 6 7 7 - 4 3

        【氏名】 上倉 正雄

        【発明者】

        【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 2 - 1 5 - 1 3

特 2 0 0 0 - 0 8 0 0 2 0

【氏名】 今村 彰志

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 1 - 2 7 - 1 - B 3 0 8

【氏名】 三原 崇

【その他】 誤記理由；ワープロ入力ミスの為。

【ブルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-080020
受付番号	50100336617
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成13年 3月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 3月 9日

【補正をする者】

【識別番号】 000002886

【住所又は居所】 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100088764

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋3丁目7番20号 大日本インキ化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 高橋 勝利



特2000-080020

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日	1990年 8月17日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏 名	大日本インキ化学工業株式会社

